

## FLAME RETARDANT COMPOSITION

**Publication number:** JP55157649

**Publication date:** 1980-12-08

**Inventor:** ARUBUREHITO HERUMAN GURANTSUOU

**Applicant:** AMERICAN CYANAMID CO

**Classification:**




**- international:** C08L51/00; C08K5/53; C08K5/5357; C08L7/00;  
C08L21/00; C08L51/02; C08L51/04; C08L71/00;  
C08L71/12; C08K5/00; C08L7/00; C08L21/00;  
C08L51/00; C08L71/00; (IPC1-7): C08K5/53;  
C08L51/04; C08L55/02; C08L71/04

**- European:** C08K5/5357; C08L51/04

**Application number:** JP19800053047 19800423

**Priority number(s):** US19790042490 19790525

**Also published as:**

 US4228063 (A1)  
 NL8001896 (A)  
 DE3019617 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP55157649

Abstract of corresponding document: **US4228063**

Flame retardant rubber-modified polyphenylene-ether resins compositions having improved thermal stability are prepared by using a 2,5,5-trisubstituted 1,3,2-dioxaphosphorinane-2-oxide of the formula:

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—157649

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 L 71/04

C 08 K 5/53

C 08 L 51/04

55/02

識別記号

CAE

庁内整理番号

6911—4 J

6911—4 J

7167—4 J

7167—4 J

⑬ 公開 昭和55年(1980)12月 8 日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 6 頁)

## ⑭ 耐燃性組成物

⑮ 特 願 昭55—53047

⑯ 出 願 昭55(1980) 4 月 23 日

優先権主張 ⑰ 1979年 5 月 25 日 ⑱ 米国(US)

⑲ 42490

⑳ 発 明 者 アルブレヒト・ヘルマン・グラ  
ンツオウアメリカ合衆国ニュージャージー  
イ州サマセット・ブットンウツ  
ドドライヴ34㉑ 出 願 人 アメリカン・サイアナミド・カ  
ンパニーアメリカ合衆国ニュージャージー  
イ州ウエイン(番地なし)

㉒ 代 理 人 弁理士 小田島平吉

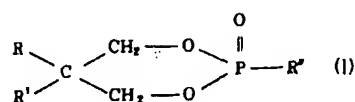
## 明 細 書

## 1. [発明の名称]

耐燃性組成物

## 2. [特許請求の範囲]

## 1. 式



但し式中 R 及び R' はメチル、又はエチルで  
あり、R'' は炭素数 1～4 のアルキル、フェ  
ニル、1～3 個のメチル基を有するフェニル、  
ベンジル及び 1～3 個のメチル基を有するベ  
ンジルから成る群から選ばれる、

の 2, 5, 5 - 三置換 - 1, 3, 2 - ジオキサフオスフォ  
リナン - 2 - オキサイドを耐燃剤として有効な量  
含有して成ることを特徴とする耐燃性をもつたポ  
リフェニレン - エーテル樹脂 / ゴム変性高衝撃耐  
性ポリスチレン熱可塑性組成物。

2. 該熱可塑性組成物はポリフェニレン - エーテル  
樹脂 20～70% 及びゴム変性高衝撃耐性ポリ  
スチレン 30～80% の物質配合物である特許請求  
の範囲第 1 項記載の組成物。

3. R 及び R' が同一である特許請求の範囲第 1  
項記載の組成物。

4. R 及び R' が相異なる特許請求の範囲第 1 項記  
載の組成物。

5. R'' がメチルである特許請求の範囲第 3 又は  
4 項記載の組成物。

6. R'' がフェニルである特許請求の範囲第 3 又  
は 4 項記載の組成物。

7. R'' がベンジルである特許請求の範囲第 3 又  
は 4 項記載の組成物。

8. R'' が 2, 4, 6 - トリメチルベンジルである特  
許請求の範囲第 3 又は 4 項記載の組成物。

9. フォスフォネート化合物は組成物の少くとも  
約 1 重量% 存在する特許請求の範囲第 1 項記載の

組成物。

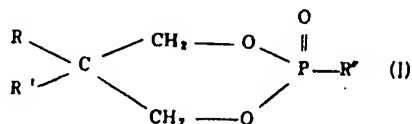
10 化合物 2,4,6-トリメチルベンジルネオペンチレンフオスフォネート。

### 3. [発明の詳細な説明]

本発明はネオペンチレンフオスフォネート化合物を含有する耐燃性の (flame-retardant) ポリフェニレン-エーテル樹脂組成物に関する。

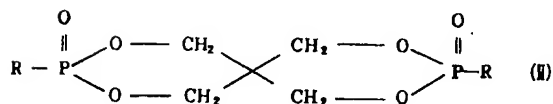
さらに詳細には本発明は

式(I)



但し式中 R 及び R' はメチル又はエチルであり、R'' は炭素数 1~4 のアルキル、フェニル、1~3 個のメチル基を有するフェニル、ベンジル及び 1~3 個のメチル基を有するベンジルから成る群から選ばれる、

-3-



但し式中 R はメチル、フェニル、ベンジル、モノ-、ジ-、及びトリメチルベンジルから成る群から選ばれる、

の化合物をゴム変性ポリフェニレン-エーテル樹脂に対する耐燃剤として用いることが記載されている。これらの化合物はこれらの重合体に対し優れた遅燃性を与えるが、重合体を加工する高温、例えば約 320℃において変色の原因になることが見出されている。勿論このことは耐燃剤として工業的に使用する上で障害となる。

本発明によれば式(I)で表わされるネオペンチレン-フオスフォネート化合物は、驚くべきことにゴム変性ポリフェニレン-エーテル樹脂に対し効果的な耐燃剤となり、またこれらの重合体の正常

-5-

の 2,5,5-三置換-1,3,2-ジオキサフオスフォリナン-2-オキサイド化合物を耐燃剤として有効な量含有するゴム変性ポリフェニレン-エーテル樹脂組成物に関する。上記式において R 及び R' がメチルである或種の化合物は文献に報告されている。米国特許第 3,966,849 号においては、R'' がハロゲンを含んだ線状、分岐又は脂環式の炭化水素基である化合物をポリスチレン又はスチレン共重合体の耐燃剤として利用することが記載されている。米国の公開特許出願 B 51,2373 号には、R'' がヒドロキシベンジル基である化合物を重合体を含む有機材料の熱及び光に対する安定剤として利用することが記載されている。

本発明の前出願、即ち 1978 年 4 月 28 日米国特許第 4,024,093 号においては、式(II)

-4-

の加工温度で熱的安定性を与えることが見出された。即ち本発明によれば、先の出願のものに比べゴム変性ポリフェニレン樹脂の耐燃性を改善する方法が提供される。

上記化合物は適当なフオスフオン酸ジクロライドを適当な 2,2-ジ置換 1,3-プロパンジオールと反応させるか、又は適当なベンジル、又は置換ベンジルクロライドをネオペンチレンフオスファイト又は 5,5-ジ置換 1,3,2-ジオキサフオスフォリナン-2-オキサイドと下記実施例に示すようにして反応させることにより公知方法で容易につくることができる。

本発明の 2,5,5-三置換-1,3,2-ジオキサフオスフォリナン-2-オキサイド化合物により耐燃性を与えられるポリフェニレンエーテル樹脂は米国特許第 4,024,093 号記載の方法によりつくることができる。特に、これらの化合物が有用

-6-

なポリフェニレン-エーテル樹脂は10~90、好ましくは20~70重量部のポリフェニレンエーテルと、90~10、好ましくは80~30重量部のゴム変性高衝撃耐性のポリスチレンとを含有するゴム変性ポリフェニレンエーテル樹脂である。この樹脂は互に可溶な2種の重合体の配合物であり、均一な重合体組成物を生成する。

この配合ポリフェニレン-エーテル樹脂において耐燃性化合物は下記に述べる自己消火性組成物になるのに十分な量で使用される。一般にこの化合物は約1~20、好ましくは2~10重量%の量で有効に用いられる。

耐燃性化合物は重合体に公知方法、例えば2本ロールのプラスチックミル、又はバンバリー(Banbury)混合機による混練、重合体と乾式配合した後の押出等により加えることができる。

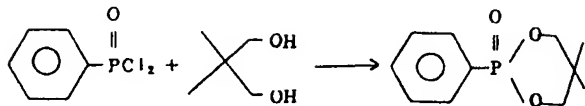
他の成分、例えば可塑剤、染料、顔料、熱及び

-7-

を含む溶液を徐々に加える。添加後、この混合物を2時間還流させ、冷却し、戸過してビリジン塩酸塩を除去する。戸液を真空蒸発させ固体残留物を得る。これを真空蒸溜し、沸点100°~105°/0.05mm、融点88~100℃の生成物55gを得た。さらに精製するため、エーテル中でスラリ化し、戸別し、酢酸エチルから再結晶し、融点118°~120℃の白色結晶性固体を得た。

#### 実施例2

フェニルネオペンチレンフオスフォネート



62.4g(0.6M)のネオペンチルグリコールと110.6g(1.4M)のビリジンを500mlのジオキサン中に含む溶液に、冷却して温度を30

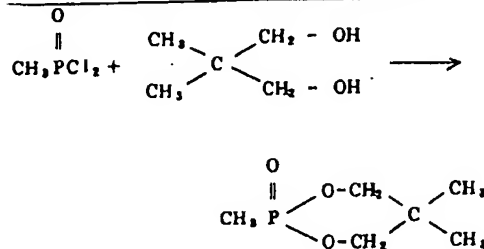
-9-

光に対する安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤等を重合体に混入することも本発明の範囲内に含まれる。

本発明を下記実施例により例示する。特記しない限りすべての部及び百分率は重量による。

#### 実施例1

メチルネオペンチレンフオスフォネート



500mlのジオキサンに104g(1M)のネオペンチルグリコールと200g(2.5M)のビリジンとを加える。100mlのジオキサンに133g(1M)のメチルフオスホン酸ジクロライド

-8-

より低く保ちながら、徐々に117g(0.6M)のフェニルフオスホン酸ジクロライドを加える。添加後、この混合物を15時間攪拌し戸過する。戸液を真空蒸発させ、油を得た。これは固化する。これを沸騰水中においてスラリ化し(油状になる)迅速に攪拌しながら冷却する。戸過すると60gの白色固体が生じ、これをメチルシクロヘキサンから再結晶すると、融点110°~112℃の白色結晶36gを得た。

分析値 PO<sub>3</sub> C<sub>11</sub> H<sub>15</sub>

	C	H	P
計算値	58.5	6.6	13.7
検出値	59.39	7.04	13.51

#### 実施例3

2,4,6-トリメチルベンジル-ネオペンチレン  
フオスフォネート

-10-

133°~135℃の白色結晶性生成物92gを得た。

得た。

分析値 PO<sub>3</sub> C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>

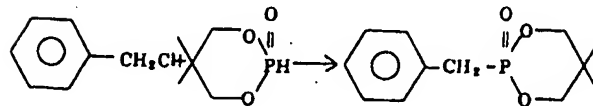
C H P

計算値 63.8 8.3 11.0

検出値 63.75 8.26 10.36

## 実施例4

ベンジルネオペンチレンフォスフォネート



ネオペンチレンフォスファイトのナトリウム塩

を、30.0g(0.2M)のネオペンチレンフォスファイト及び乾燥DMF175ml中に57%の水素化ナトリウムを含む溶液8.4g(0.2M)からつくった。この溶液に50mlの乾燥DMF中に2.53

字加入

-12-

の生成物を得た。

## 実施例6

フォスフォネート耐燃剤を含むポリフェニレン

-エーテル/ゴム変性耐高衝撃性ポリスチレン

50/50配合物全部で10gを乾式配合し、

290°~300℃において熔融係数装置(ASTM

D-1238記載)を通して押出す。長さ

3~5インチ、直径0.25インチの円筒形の押出

物をアンダーライターズ、ラボラトリーズ

(Underwriters' Laboratories)試験、UL

94、垂直試験法、310-315(1975年

9月)記載の耐燃性試験に付した。上記の重合体

試料を垂直位置にクランプし、10秒間3/4イ

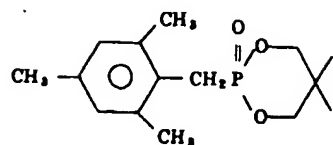
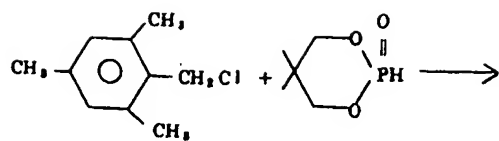
ンチの青色焰(メタン又は天然ガス)で燃焼させ、

焰を引離す。2.5秒以内に焰が消えると、再び

10秒間燃焼させ、焰を引離す。再び焰の消火時

間を記録する。消焰時間がどちらの焰の接近に対

-14-



乾燥ジメチルフォルムアミド(DMF)200ml中に80g(0.533M)のネオペンチレンフォスファイトを含む溶液を、200mlの乾燥DMF中に57%水素化ナトリウム21gを含むスラリーに徐々に加える。これに、8.4g(0.5M)のα-クロロイソデユレンの溶液を徐々に加え、1時間65℃に加熱し、さらに60℃で4時間加熱し、冷却し、攪拌しながら水1ℓ中に注意深く注ぐ。次いで生成物をろ過し、良く水洗し、真空乾燥する。メチルシクロヘキサンから再結晶し、融点

-11-

9(0.2M)のベンジルクロライドを含む溶液を徐々に加えた。反応混合物を数時間70℃に加熱し、冷却し、ろ過し、真空蒸発させて固化する油を得た。これを水から再結晶し、融点108°~110℃の白色板状結晶を得た。

分析値 PO<sub>3</sub>C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>

C H P

計算値 60.0 7.08 12.92

検出値 59.6 7.02 13.04

## 実施例5

(a) 2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール及び

(b) 2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオールをネオペンチレングリコールの代りに用い、実施例1を繰返し、

(a) Rがメチル、R'がエチル、及び

(b) R及びR'の両方がエチル

-13-

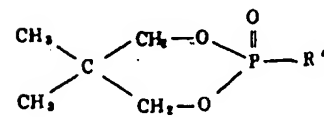
## 第 1 表

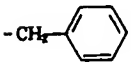

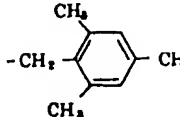

## 耐燃性及び熱的安定性の試験結果

しても5秒を超えない場合には、試料はV-0と評価される。第1回目又は第2回目の焰の接近に対し消焰時間が5~25秒であれば、これはV-1と評価される。どちらかの焰の接近に対し消焰時間が25秒を超えると、これは自由燃焼(FB)と評価され、この試験に不合格とされる。

上記耐燃試験の他に、各耐燃剤添加物をガラス管の中に入れ5分間320℃に加熱することにより熱安定試験を行なつた。結果を第1表に示す。

第1表のデータは、本発明の化合物が約4-6%の濃度において耐燃剤としての活性を示し、また熱安定性試験にも合格する、即ち320℃で変色をしないことを示している。第2表では、関連したペンタエリスリチルフォスフォネートは良好な耐燃性を示すが、320℃に5分間加熱すると著しく変色することを示している。



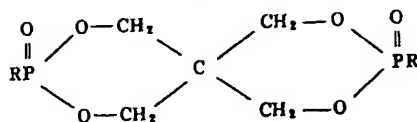
R'	耐燃性評価	320℃、5分間老化させた時の変色
	6% V-1 8% V-0	白色
	6% V-0 8% V-0	白色
	4% V-1 6% V-1 8% V-0	僅かに黄色
	4% V-1 6% V-0 8% V-0	灰色 <sup>a</sup>

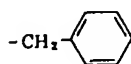

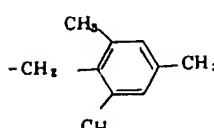
(a)密閉管中で熱老化試験をした。

-15-

-16-

## 第 2 表



R	320℃、5分間老化の時の変色
-CH <sub>3</sub>	黒色
	暗褐色
	灰色
	黄色

-17-

## 実施例 7

フェニルネオペンチレンフォスフォネート、ベンジルネオペンチレンフォスフォネート、及びメチルネオペンチレンフォスフォネートを、市販のゴム変性高衝撃耐性ポリスチレンに対し実施例6の方法を用い、濃度20%で耐燃剤として試験した。試料のすべては耐燃性試験に不合格であり、「自由燃焼」(FB)として評価された。

## 実施例 8

メチルネオペンチレンフォスフォネートを市販の高衝撃耐性ポリスチレン〔コスデン(Cosden) 825TV〕と乾式配合し、前述の如く250℃で押し出した。実施例6と同様に耐燃性を決定した。結果を第3表に示す。

-18-

衝撃耐性ポリスチレン中におけるメチルネオ  
ペンチルフォスフォネートの耐燃性

濃度 %	燃焼時間 (秒)		評 価
	第 1 回の燃焼	第 2 回の燃焼	
10	45 (もえ落ちた)	5 (もえ落ちた)	FB
10*	40 ( " )	25 ( " )	FB
20	30 ( " )	2 ( " )	FB
20*	20 ( " )	55 ( " )	FB

\* 2 回試験を行なった。

第 3 表のデータによれば、メチルネオペンチル  
フォスフォネートは、最高 20 重量 % の濃度では、  
衝撃耐性ポリスチレンの燃焼性を遅延させないこ  
とが示される。

#### 実施例 9

実施例 6 の方法を繰返したが、ポリフェニレン

- エーテル / ゴム変性耐衝撃性ポリスチレンの  
50 / 50 配合物の代りに、70 / 30 配合物  
を用いた。メチルネオペンチルフォスフォネート  
を 1 及び 2 重量 % の濃度で混合した。燃焼性の結  
果を第 4 表に示す。

第 4 表

濃度 %	燃焼時間、秒		評 価
	1 回目の燃焼	2 回目の燃焼	
1	5	11	V - 1
2	5	4	V - 0

このデータによれば、メチルネオペンチルフォ  
スフォネートはポリフェニレン - エーテル / ゴム  
変性耐衝撃性ポリスチレン重合体に対し非常に低  
濃度で優れた耐燃性を示す。

特許出願人 アメリカン・サイアミッド・

カンパニー

代 理 人 弁 理 士 小 田 島 平 吉